

**(WO/1999/041210) ASSOCIATION BASED ON MICROFIBRILS AND MINERAL PARTICLES, PREPARATION AND USES**

Biblio. Data Description Claims National Phase Notices Documents

## Latest bibliographic data on file with the International Bureau

Publication Number: WO/1999/041210 International Application No.: PCT/FR1999/000240

Publication Date: 19.08.1999 International Filing Date: 04.02.1999

Chapter 2 Demand Filed: 02.09.1999

Int. Class.: C04B 20/00 (2006.01), C04B 26/02 (2006.01), C04B 30/02 (2006.01), C08J 3/22 (2006.01)

Applicants: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex (FR) (All Except US). AMICHE, Frédéric [FR/FR]; 4, avenue du Gros Peuplier F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR) (US Only). BOMAL, Yves [BE/FR]; 43, rue Duhesme F-75018 Paris (FR) (US Only). LADOUCE, Laurence [FR/FR]; 112, avenue du Général Michel Bizot F-75012 Paris (FR) (US Only).

Inventors: AMICHE, Frédéric [FR/FR]; 4, avenue du Gros Peuplier F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). BOMAL, Yves [BE/FR]; 43, rue Duhesme F-75018 Paris (FR). LADOUCE, Laurence [FR/FR]; 112, avenue du Général Michel Bizot F-75012 Paris (FR).

Agent: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

Priority Data: 98/01805 11.02.1998 FR

Title: (EN) ASSOCIATION BASED ON MICROFIBRILS AND MINERAL PARTICLES, PREPARATION AND USES  
(FR) ASSOCIATION A BASE DE MICROFIBRILLES ET DE PARTICULES MINERALES, PREPARATION ET UTILISATIONSAbstract: (EN) The invention concerns an association in dry form, comprising: microfibers whereof the mean diameter is less than 0.8 g(m)<sup>2</sup>; and at least one mineral particle. It also concerns a method for preparing said association, which consists in preparing a suspension comprising the microfibers and the mineral particles, which are then dried. Finally, the invention concerns the use of such an association in compositions comprising (co)polymers including elastomers, thermoplastic polymers, their alloys and mixtures.(FR) La présente invention a pour objet une association se présentant sous forme sèche, comprenant des microfibres dont le diamètre moyen est inférieur à 0,8 g(m)<sup>2</sup>, et au moins une particule minérale. Elle a de même trait à un procédé de préparation de ladite association, dans lequel on prépare une suspension comprenant les microfibres et les particules minérales, que l'on sèche. Enfin, l'invention concerne l'utilisation d'une telle association dans des compositions comprenant des (co) polymères dont les élastomères, les polymères thermoplastiques, leurs alliages ou leurs mélanges.

Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW. African Regional Intellectual Property Org. (ARIPO) (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW) Eurasian Patent Organization (EAPO) (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) African Intellectual Property Organization (OAPI) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publication Language: French (FR)

Filing Language: French (FR)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-503621

(P2002-503621A)

(43)公表日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	7-7コト* (参考)
C 0 4 B 30/02		C 0 4 B 30/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 7/04		C 0 8 K 7/04	5 H 0 2 1
13/04		13/04	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
/(C 0 4 B 30/02		(C 0 4 B 30/02	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 51 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号	特願2000-531410(P2000-531410)
(86) (22)出願日	平成11年2月4日(1999.2.4)
(85)翻訳文提出日	平成12年8月10日(2000.8.10)
(86)国際出願番号	PCT/FR99/00240
(87)国際公開番号	WO99/41210
(87)国際公開日	平成11年8月19日(1999.8.19)
(31)優先権主張番号	98/01805
(32)優先日	平成10年2月11日(1998.2.11)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(71)出願人	ロディア・シミ RHONE-POULENC CHIMIE
	フランス国、93306オペルビリエ・セデック、リュー・ドゥ・ラ・エ・コク、40
(72)発明者	フレデリック・アミッシュ フランス国 エフ93600 オネイスーボワ、アブニユ ドュ グロ ブプリエ、4
(72)発明者	イヴ・ボマル フランス国 エフ75018 パリ、リュ・デュエスム、43
(74)代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 ミクロフィブリル及びミネラル粒子をベースにした組合せ、製造並びに使用

## (57)【要約】

発明は、下記: 平均直径が0.8  $\mu\text{m}$ よりも小さいミクロフィブリル; 及び少なくとも一種のミネラル粒子を含む乾燥形態の会合に関する。発明は、また、ミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、次いでこれを乾燥させることに在る該会合を調製する方法にも関する。最後に、発明は、そのような会合の、エラストマー、熱可塑性ポリマー、それらのアロイ及び混合物を含む(コ)ポリマーを含む組成物における使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 下記：

平均直径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいミクロフィブリル、及び  
少なくとも一種のミネラル粒子

を含む乾燥形態の組合せ。

【請求項2】 ミクロフィブリルの平均直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいこと  
を特徴とする先の請求項の組合せ。  
 $0.6005 - 0.001$

【請求項3】 ミクロフィブリルの平均直径が $0.5 \sim 10\text{ nm}$ であること  
を特徴とする請求項1及び2のいずれかの組合せ。

【請求項4】  $L/D$ 比が15以上、一層特に20以上、好ましくは100  
以上であることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項5】 ミクロフィブリルが平均直径及び形態因子を、ミクロフィブ  
リルの平均直さが常に $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいままになるように有することを特徴  
とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項6】 セルロースミクロフィブリルを、それらがポリビロール塗膜  
を保持するように表面処理することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合  
せ。

【請求項7】 ミクロフィブリルがセラミックミクロフィブリルであること  
を特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項8】 ミクロフィブリルがアスベスト、チタネット、アルミナ又は  
アルミニウム及び／又はマグネシウムジヒドロキシカーボネートミクロフィブリ  
ルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項9】 ミクロフィブリルが、随意に中空のカーボンミクロフィブリ  
ルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項10】 ミクロフィブリルが、有機ミクロフィブリル、例えばポリ  
ビニルアルコール、ポリアミド及びセルロースミクロフィブリルであることを特  
徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項11】 ミクロフィブリルがセルロースミクロフィブリルであるこ  
とを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項12】 セルロースミクロフィブリルが、植物、細菌又は動物起源のものであることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項13】 ミクロフィブリルが、結晶度50%以下を有することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項14】 ミクロフィブリルが、80%の一次膜からなることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項15】 ミクロフィブリルを、カルボン酸及び酸性多糖単独又は混合物として表面荷電することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項16】 ミクロフィブリルに、カルボキシル化セルロース、天然多糖及びポリオールから選ぶ少なくとも一種の添加剤を組み合わせることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項17】 セルロースミクロフィブリルに、下記：

オシドモノマー又はオリゴマー；

(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N) COA式（式中、R<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>は、同じでも又は異なってもよく、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカルを表わし、Aは、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカル又はR'¹R'²N基（R'¹及びR'²は、同じでも又は異なってもよく、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカルを表わす）を表わす）の化合物；

カチオン性又は両性界面活性剤

から選ぶ少なくとも一種の共添加剤を組み合わせ、これらの共添加剤は、単独又は混合物として使用することが可能であることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項18】 ミネラル粒子を、元素の周期表のIA、IIB、IIIB、IVA、IVB及びVB欄からの元素のオキシド、ヒドロキシド及びヒドロキシカーポネット、又はこれらの組合せから選ぶことを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項19】 ミネラル粒子が、チタン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、カルシウム又はマグネシウムのオキシド、ヒドロキシドもしくはヒドロキシカーポネット、又はこれらの組合せ、又はこれらの混合物であることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項20】 ミネラル粒子を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート及びホスフェート、又はこれらの混合物から選ぶことを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項21】 ミネラル粒子を、セリウム及びランタン化合物から選ぶことを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項22】 ミネラル粒子が炭化ケイ素であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項23】 ミネラル粒子がカーボンブラックの粒子であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項24】 ミネラル粒子がカーボンをそれらの分子で含み、元素の周期表のIIIA、IIIB、IIIB、IVA、IVB又はVB欄からの元素のオキシド、ヒドロキシド又はヒドロキシカーボネート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート及びホスフェート、或は代わりに炭化ケイ素から選ぶ少なくとも一種の化合物で被覆されることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項25】 ミネラル粒子の比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい、好ましくは $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項26】 ミクロフィブリルの量が、ミネラル粒子 $100\text{ g}$ に対して $0.1\sim100\text{ g}$ 、一層特に $1\sim10\text{ g}$ であることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項27】 ミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、これを乾燥させることによって得ることができる、平均直径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいミクロフィブリル、及び少なくとも一種のミネラル粒子を含む乾燥形態の先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項28】 ミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、かつ乾燥させることを特徴とする請求項1～26のいずれか一の組合せを調製する方法。

【請求項29】 請求項1～27のいずれか一の組合せのポリマーにおける

使用。

【請求項30】 ポリマーを、ガラス転移温度が-150° ~ +20°Cのエラストマー、ポリマー及びコポリマー、これらのアロイ又はこれらのブレンドから選ぶことを特徴とする先の請求項の組合せの使用。

【請求項31】 請求項1~27のいずれか一の組合せを含むポリマーをベースにした物品。

【請求項32】 ガラス転移温度が-150° ~ +20°Cのエラストマー、ポリマーもしくはコポリマー、これらのアロイ又はこれらのブレンドから造られることを特徴とする請求項31の物品。

【請求項33】 床材、エンジン支持体、車両カタピラトラック部材、靴底、ケーブルカーローラー、家庭電化製品用シール、外装、ケーブル及び伝動ベルトとして使用されることができる請求項31及び32のいずれかのエラストマーから造られる物品。

【請求項34】 部品の少なくとも一つが、請求項1~27のいずれか一の組合せを含むエラストマー、ポリマー又はコポリマーをベースにしたタイヤ。

【請求項35】 組合せの含有量を、当該タイヤの部品中のミクロフィブリルの含有量が、エラストマー、ポリマー又はコポリマー100g当たり0.1~20gになるようにすることを特徴とする請求項34のタイヤ。

【請求項36】 請求項1~27のいずれか一の組合せを含むことを特徴とするポリマーベースの電池隔壁板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の分野)

本発明は、一方でミクロフィブリル、及び他方でミネラル粒子を含む乾燥形態の組合せに関する。

## 【0002】

本発明は、同様に、そのような組合せの製造方法及びポリマーを含む組成物におけるそのような組合せの使用に関する。

## 【0003】

「ポリマー」なる用語は、ポリマー及びコポリマーの両方を意味する意図であり、エラストマー、熱可塑性ポリマー、それらのアロイ又はそれらのブレンドを含む。

## 【0004】

これは、主に当業者に知られている任意の手段（ペルオキシド、硫黄、等）によって架橋されたエラストマーを含む組成物の場合に特に有利であるのが認められる。

## 【0005】

## (従来の技術)

ファイバーをエラストマーベースの組成物において使用することは知られているが、相対的に未開発のままである。この理由は、S a n t o w e b ファイバーのような短いファイバーをそのような組成物中に導入すると、これらの短いファイバーが加えられる物質の剛性を向上させるが、それでもそれらの破壊強さ及び疲れ強さに影響を与えることである。これより、満足すべき性質の折衷を達成することは可能でない。

## 【0006】

最近になって、一部脱フィブリル化されたファイバーを含むK e v l a r パルプのような一層小さいサイズのファイバーを含有するエラストマーベースの組成物を製造する考えが起きてきた。この場合に、剛性特性は、特に物質の最終の性質に関し、短いファイバーで得られたものに比べて改良される。しかし、疲れ強

さに悪影響が及ぼされることが明らかである。加えて、これらのファイバーのエラストマー組成物への再分散の問題があり、これは、この組成物がラテックスの形態にある間に、これらのファイバーを組成物中に導入することを必要とする。

#### 【0007】

これより、性質の折衷を、使用するファイバーの形態学を変えることによって向上させることが可能であることが明らかである：しかし、このアプローチは、これらのファイバーをポリマーマトリックスに再分散させることの問題に直面する。

#### 【0008】

本発明の目的は、特にこの再分散の問題を解決するにある。

#### 【0009】

発明は、熱可塑性ポリマー又はエラストマーを含む、ポリマー組成物中に、これらの組成物が見出される形態（ラテックス又は非ラテックス）に関係なく、分散容易な、ミクロフィブリルを含む特定の組合せからなる。

#### 【0010】

加えて、これは、本発明の相当の利点を構成し、また発明の一部を形成するこのように添加剤を補った組成物は、非常に驚くべき機械的性質を有する。すなわち、加硫された（硫黄架橋された）エラストマーについて、第一に、割線モジュラス（歪み応力に比べて）及び応力の相当の増大、一層特に約50～300%の歪みが観測される。その上に、正確に予期されるはずのものに反して、この場合に、このように添加剤を補った物質の最終の性質、例えば破壊強さのようなものに悪影響が及ぼされない。第二に、得られた物質の粘弹性挙動は、まさしく驚くべきものである。当業者には、ミクロフィブリルを加えた後にエネルギーの散逸の増大を観測することが予期される。ミクロフィブリルをエラストマー中に、発明に従う組合せによって組み込む場合は、これは当てはまらない。

#### 【0011】

（発明の開示）

これより、本発明の主題は、下記：

平均直径が0.8  $\mu\text{m}$ よりも小さいミクロフィブリル、及び

少なくとも一種のミネラル粒子  
を含む乾燥形態の組合せである。

【0012】

本発明の別の主題は、ミクロフィブリル及び少なくとも一種のミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、次いでこれを乾燥させることに在る、この組合せを得る方法からなる。

【0013】

同様に、本発明の別の主題は、発明に従う組合せの、ポリマー、特に熱可塑性ポリマー及びエラストマー、それらのアロイ又はそれらのブレンドにおける使用である。

【0014】

最後に、発明は、発明に従う組合せを含むポリマーベースの物品に関する。

【0015】

全く予期しないことに、上に規定した通りのミクロフィブリルにミネラル粒子を組み合わせたものをベースにした組合せを、エラストマー又はポリマーをベースにした配合物中に容易にかつ均質に組み込むことができるを見出した。

【0016】

これは、発明に従う組合せが、乾燥した、すなわち固体の形態、一層特に個別化された固体（粉末、本質的に球形ビーズ、グラニュール）の形態であれば、使用するのが極めて容易であるからである。その上に、その組合せは、ポリマー組成物であって、それについて該ポリマーがパルクポリマーの形態か又は溶液又は懸濁液の形態のいずれかあるものに組み込むことができる。

【0017】

同様に、予期しないことに、ミネラル粒子を組み合わせたがミクロフィブリルが存在することが、室温、すなわち約20℃において50%よりも小さい歪み下で損失角のタンジェント  $\tan \delta$  の最大値の有意の低下に至ることも見出した。

【0018】

損失角のタンジェントの最大は、E" モジュラス（粘性モジュラス）及びE'

モジュラス（弾性モジュラス）の比をシヌソイド応力下のサンプルの歪みの関数として求めるカーブの最大に相当することが想起される。

#### 【0019】

タンジェント  $\delta$  は、物質のエネルギーを散逸する能力の指標を与える。その値が大きい程、物質におけるエネルギーの散逸が大きくなる。

#### 【0020】

例えば、ラテックス及びミクロフィブリルを含む既知の系では、歪み 1 ~ 5 % から、剛性の低下が認められた。この現象は、パーコレートされたミクロフィブリルの網状組織の破断、すなわちエネルギーの散逸によって伴われるはずの損傷に起因されてきた。

#### 【0021】

本発明の場合には、当業者ならば、こうして丁度まさにこの現象から生じるエネルギーの散逸の増大を観測することを予想するであろう。しかし、これは、実状でなかった。

#### 【0022】

また、機械的ガラス転移温度（又は主の緩和温度  $a$ ）を通過する際に、  $\tan \delta$  の最大値に関連される更なる有利な現象も観測された。この  $\tan \delta$  の値は、実モジュラス  $E'$  及び虚モジュラス  $E''$  の変化を温度の関数として一定の周波数で小さいシヌソイド歪み（0.1 %よりも小さい）の範囲で測定するカーブから得られる。

#### 【0023】

当業者ならば、普通には、充填剤をポリマー中に導入する時に通常そうであるように、  $\tan \delta$  の最大値の低下を観測することを予想したであろう。しかし、全く反対のことが観測された：この値は、増大されないとしても、少なくとも維持された。

#### 【0024】

本発明のその他の利点及び特徴は、下記の記載、例及び図を読む際に一層明らかに現れるものと思う。

#### 【0025】

図1は、発明に従う組合せを含む加硫されたエラストマーチ性組成物及びミネラル粒子だけを含む加硫されたエラストマーベースの組成物の割線モジュラスの変化を歪みの関数として表わすことに留意すべきである。

#### 【0026】

図2は、 $E''/E'$ 比の変化を歪みの関数として表わし、 $\tan \delta$ への接近を与える。

#### 【0027】

図3は、実モジュラス $E'$ の変化を歪みの関数として表わす。

#### 【0028】

前述した通りに、発明に従う組合せは、平均直径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいミクロフィブリルを含む。

#### 【0029】

ミクロフィブリルは、平均直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいのが有利である。平均直径は、一層特に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さく、好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さい。ミクロフィブリルの平均直径は、 $0.5\sim 20\text{ nm}$ であるのが好ましく、 $5\sim 20\text{ nm}$ であるのが更に一層好ましい。

#### 【0030】

発明のミクロフィブリルの一つの重要な特徴は、それらの形状因子であり、これは、ミクロフィブリルの平均長さ $L$ と平均直径 $D$ との比 $(L/D)$ と定義される。すなわち、本発明の関係では、ミクロフィブリルは、 $L/D$ 比が15以上であり、一層特に20以上であり、好ましくは100以上である。

#### 【0031】

ミクロフィブリルの、特に直径及び形状因子の関係での選定は、該ミクロフィブリルの平均長さが常に $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも短いままであるようにすべきである。

#### 【0032】

平均直径は、例えば透過電子鏡検法(TEM)によって測定することができる。平均長さは、ファイバーのディメンジョンに応じて、例えば走査電子鏡検法(SEM)又は透過電子鏡検法(TEM)によって求めることができる。

#### 【0033】

発明の一つの好適な実施態様に従えば、組合せは、平均直径が0.8 μmよりも小さくかつし／D比が1.5以上、一層特に2.0以上、好ましくは1.00以上のミクロフィブリルを含む。ミクロフィブリルの平均長さが3.0 μmよりも短いのは、言うまでもない。

#### 【0034】

発明の別の更に一層好適な実施態様は、平均直径が0.5～2.0 nmのミクロフィブリルを使用することに在る。平均直径は、一層特に5～2.0 nmである。形状因子は、1.5以上、一層特に2.0以上、好ましくは1.00以上である。ミクロフィブリルの平均長さが3.0 μmよりも短いのは、自明である。

#### 【0035】

前述した特徴を有するミクロフィブリルの源は、極めて多様である。

#### 【0036】

第一の可能性に従えば、ミクロフィブリルは、セラミックミクロフィブリルから選ぶ。例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素又は窒化ホウ素ミクロフィブリルを挙げることができる。

#### 【0037】

アスペスト、チタネート、アルミナ又はアルミニウム及び／又はマグネシウムジヒドロキシカーボネートファイバーもまた使用するのに適している。

#### 【0038】

第二の可能性は、随意に中空のカーボンミクロフィブリルを使用することに在る。

#### 【0039】

第三の可能性に従えば、使用するミクロフィブリルは、有機ミクロフィブリルである。例として、ポリビニルアルコール、ポリアミド及びセルロースミクロフィブリルを挙げることができる。

#### 【0040】

ミクロフィブリルがセルロースミクロフィブリルである時に、それらは、植物柔組織に由来するセルロースのような植物起源；細菌起源；又は海産動物から得られる動物起源、例えばツニシンのようなセルロースにすることができる。

## 【0041】

発明の一つ特に有利な変形に従えば、組合せは、本質的に非晶質のセルロースミクロフィブリルを含む。「本質的に非晶質の」なる表現は、結晶度が50%以下のミクロフィブリルを意味する。この結晶度は、50%よりも小さいのが好ましい。結晶度は、15%以上かつ50%未満であるのが更に一層好ましい。

## 【0042】

本発明において使用するセルロースミクロフィブリルは、一層特に一次膜少なくとも80重量%からなるセルから誘導する。一次膜の量は、少なくとも85重量%であるのが好ましい。

## 【0043】

そのような特徴は、特に柔組織細胞によって生じる。テンサイパルプ、レモン、オレンジ及びグレープフルーツのような柑橘類の果物、並びにほとんどの果物及び野菜が、柔組織の例を構成する。

## 【0044】

その上に、一つ特に有利な変形に従えば、セルロースミクロフィブリルを、カルボン酸及び酸性多糖単独で又は混合物として表面荷電する。

## 【0045】

「カルボン酸」なる用語は、単純カルボン酸、並びにそれらの塩を意味する。これらの酸は、ウロン酸から選ぶのが好ましい。該ウロン酸葉、一層特にガラクツロン酸及びグルクロン酸である。

## 【0046】

挙げができる酸性多糖は、ベクチンであり、一層特にポリガラクツロン酸である。これらの酸性多糖は、ヘミセルロースとの混合物として存在することができる。

## 【0047】

そのようなセルロースミクロフィブリルは、ヨーロッパ特許出願E P 726 356に記載された。

## 【0048】

特許E P 102 829に記載されているプロセスに従って得られるものの

ような、そのような表面電荷を有しないセルロースミクロフィブリルを使用することは、本発明の関係からの逸脱を構成しないことに留意すべきである。その上に、このタイプのセルロースミクロフィブリルに、上記した通りのカルボン酸及び／又は酸性多糖を混合して使用することは、十分に考えられよう。

#### 【0049】

別の可能性に従えば、セルロースミクロフィブリルに、ジチオジプロピオン酸、テトラチオジプロピオン酸又はメルカプトプロピオン酸から選ぶ少なくとも一種の酸を混合することができる。

#### 【0050】

本発明の一つの特に有利な実施態様に従えば、セルロースミクロフィブリルは、下記に記載する処理を実施することによって得られる。この処理は、一層特に、例えばピートの根パルプのような一次膜を有する植物のパルプに関し、それがスクロースの抽出の予備工程を受けた後に、当分野で知られている方法に従って実施する。

#### 【0051】

このプロセスは、これより、下記の工程を実施するに在る：

- (a) 第一の酸性又は塩基性抽出、その後に第一の固体残分を回収し、
- (b) 隨意に、アルカリ条件下で実施する、第一の固体残分の第二の抽出、その後に第二の固体残分を回収し、
- (c) 第一又は第二の固体残分の洗浄、
- (d) 隨意に、洗浄した残分の漂白、
- (e) 工程 (d) の後に得られた第三の固体残分の希釀、それにより固体分含量2～10重量%を得るようにし、
- (f) 希薄な懸濁液の均質化。

#### 【0052】

このプロセスは、07/02/96に出願されたヨーロッパ特許出願EP 726 356に詳細に記載されており、これより必要ならばそれを参照するのがよいことに留意すべきである。該テキストの例20は、特に、特に有利な本質的に非晶質のセルロースミクロフィブリルの懸濁液を調製する方法を与える。

## 【0053】

発明に従う組合せの一部を形成するセルロースミクロフィブリルは、ミクロフィブリルを調製するプロセスから直接得られる懸濁液の形態で使用することができる。

## 【0054】

セルロースミクロフィブリルは、また、有利には、乾燥形態で使用することもできる。この場合、セルロースミクロフィブリルを再分散させた後に、ミネラル粒子と接触状態に置くことになる。

## 【0055】

セルロースミクロフィブリルの場合、「乾燥」形態とは、固体分含量が少なくとも40重量%のセルロースミクロフィブリルを意味することに留意すべきである。一層特に、固体分含量は、少なくとも60重量%であり、好ましくは少なくとも70重量%である。

## 【0056】

発明に従う組合せの一部を形成するセルロースミクロフィブリルに、随意に、例えばカルボキシル化セルロース、天然多糖及びポリオールから選ぶ少なくとも一種の添加剤を補うことができる。

## 【0057】

セルロースミクロフィブリルを乾燥形態で使用する時に、それらにカルボキシル化セルロース、天然多糖及びポリオールから選ぶ少なくとも一種の添加剤を組み合わせるのが好ましい。

## 【0058】

添加剤として使用するカルボキシル化セルロースは、一層特にカルボキシルメチルセルロースである。セルロースは、グルコースモノマー単位からなるポリマーである。カルボキシル基は、それ自体知られている方法で、クロロ酢酸とセルロースとを反応させることによって導入する。置換度は、グルコース単位当たりのカルボキシルメチル基の数に相当する。最大の理論的置換度は、3である。カルボキシルメチルセルロースの置換度は、0.95以下（低い置換度）でも、又は0.95以上（高い置換度）でもよい。カルボキシルメチルセルロースの両方

のカテゴリーを含むセルロースミクロフィブリルを使用することは、十分に考えられる。

#### 【0059】

添加剤は、また多糖でもよい。この多糖は、細菌、動物又は植物起源のものにすることができる。多糖は、オシド単位を含むポリマーである。アニオン系又は非イオン系形態の多糖を使用するのが好ましい。

#### 【0060】

挙げができる適したアニオン系多糖に、キサンタン、スクシノグリカン、カラジーナン及びアルギネットがあり、キサンタンガムが好適であるが、それらによって限定することを何ら意図しない。

#### 【0061】

挙げができる非イオン系多糖に、例えばガラクトマンナン、例えばグアガム及びイナゴマメガムがある。デンプン及びその非イオン系誘導体もまた適しており、非イオン系セルロース誘導体も適している。

#### 【0062】

最も特に挙げができる適したポリオールに、ポリビニルアルコール及びポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、混合物及びコポリマー）がある。

#### 【0063】

ミクロフィブリルに補う時に、ミクロフィブリルは、また、下記：

オシドモノマー又はオリゴマー；

$(R^1 R^2 N) COA$ 式（式中、 $R^1$ 又は $R^2$ は、同じでも又は異なってもよく、水素又は $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましく $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカルを表わし、Aは、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましく $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカル又は $R'^1 R'^2 N$ 基（ $R'^1$ 及び $R'^2$ は、同じでも又は異なってもよく、水素又は $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましく $C_1 \sim C_5$ アルキルラジカルを表わす）を表わす）の化合物；

カチオン性又は両性界面活性剤

から選ぶ少なくとも一種の共添加剤を含むことができ、これらの共添加剤は、单独又は混合物として使用することが可能である。

## 【0064】

最も特に挙げることができるオシドモノマー又はオリゴマーに、ソルビトル、スクロース及びフルクトースがあり、それらに限定することを何ら意図しない。

## 【0065】

(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N) COAタイプの化合物に関しては、2つのアミド機能を含む化合物を用いるのが好ましい。尿素を用いるのが好ましい。

## 【0066】

挙げができるカチオン系界面活性剤に、カチオン性第四級アンモニウム誘導体、例えばカチオン性イミダゾリン誘導体、アルキルトリメチルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、アルキルジメチルベンジルアンモニウム又はアルキルジメチルエチルアンモニウムハライドのようなもの、及びQuatエステルがある。

## 【0067】

挙げができる両性系界面活性剤に、下記があり、それらに限定することを何ら意図しない：両性アルキルポリアミン誘導体、アルキルベタイン、アルキルジメチルベタイン、アルキルアミドプロビルベタイン、アルキルアミドプロビルジメチルベタイン、アルキルトリメチルスルホベタイン、イミダゾリン誘導体、例えばアルキルアンホアセテート、アルキルアンホジアセテート、アルキルアンホプロビオネート、アルキルアンホジプロビオネート、アルキルスルタイン(sultaine)又はアルキルアミドプロビルヒドロキシスルタインのようなもの、脂肪酸とタンパク質水解物との縮合の生成物。これらの化合物は、単独又は混合物として使用することが可能である。

## 【0068】

添加剤及び存在するならば、共添加剤の含有量は、広い範囲内で変えることができる。しかし、本質的に非晶質のセルロースミクロフィブリルの場合に、添加剤及び随意に共添加剤の合計量は、セルロースミクロフィブリル、添加剤及び随意に共添加剤の重量に対して50重量%よりも多くしないのが好ましい。量は、セルロースミクロフィブリル、添加剤及び随意に共添加剤の重量に対して30重

量%以下にするのが好ましい。

【0069】

しかし、乾燥形態のそのようなセルロースミクロフィブリルの特徴、及びそれらの製法は、ヨーロッパ特許出願WO 98/02486及びWO 98/02487に記載されており、それ以上の詳細については、それらを参照するのがよい。

【0070】

同様に、表面処理を受けたセルロースミクロフィブリルを使用することが、考えられる。

【0071】

これより、例として、WO 97/12917に記載されているプロセスを挙げることができる。その文献は、これらのミクロフィブリルの表面に存在するヒドロキシル機能の数により少なくとも25%が、セシロースのヒドロキシル基と反応することができる少なくとも1つの機能を含む少なくとも一種の有機化合物でエステル化されることを特徴とするセルロースミクロフィブリルについて開示している。

【0072】

そのような表面改質されたミクロフィブリルを調製するプロセスは、下記に在る：

- (a) セルロースミクロフィブリルを、セルロースミクロフィブリルを破壊しない液体媒体中に分散させ、
- (b) 分散液に、セルロースのヒドロキシル機能をエステル化するための剤、及び随意にエステル化反応用の触媒及び/又は活性剤を加え、
- (c) 所望のエステル化度が得られた後に、エステル化反応を停止させ、
- (d) 一部エステル化されたミクロフィブリルを分散液から抽出する。

【0073】

エステル化剤は、一層特に酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸無水物又はハロゲン化物及び対応する酸を含む群から選ぶ有機化合物である。同様に、そのようなプロセスを、ジチオジプロピオン酸、テトラチオジ

プロピオン酸又はメルカプトプロピオン酸から選ぶ少なくとも一種の酸で実施することが考えられ得る。

#### 【0074】

エステル化反応用の触媒は、塩基性触媒及び酸触媒を含む群、一層特に無機酸、有機酸及び第三アミンから選ぶ。

#### 【0075】

同様に、ポリピロールコーティングを有するように表面処理したミクロフィブリル、特にセルロースミクロフィブリルを使用することが可能である。そのプロセスは、下記の工程を含む：

(a) ミクロフィブリル、ピロール及び塩化第二鉄のコロイド状懸濁液を蒸留水と接触状態に置き、

(b) この混合物を温度5℃～室温で放置して反応させ、

(c) 得られた固体を洗浄し、生成した固体を超音波によって水に分散させる

。

#### 【0076】

このプロセスは、特にヨーロッパ特許出願EP 783 015に記載された

。

#### 【0077】

異なるタイプのミクロフィブリルを使用することが、本発明の関係からの逸脱を構成しないことは自明である。

#### 【0078】

このように規定したミクロフィブリルに、これより少なくとも一種のミネラル粒子を組み合わせる。

#### 【0079】

ミクロフィブリルに、ミネラル粒子の内の一一種又は混合物を組み合わせることができる。

#### 【0080】

ミネラル粒子の粒子サイズは、広い範囲内で変わる。しかし、組合せをポリマーマトリックスに使用する間、平均直径が数ナノメートル～数ミクロンの範囲の

分散された粒子を得ることを可能にするミネラル粒子を使用する。例えば、平均直径は、3 nm～10 μm、好ましくは3 nm～5 μmにすることができる。

#### 【0081】

第一の変形に従えば、ミネラル粒子は、元素の周期表 (Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France [Supplement to the Bulletin of the French Chemical Society], No. 1, 1966年1月に公表された) の IIA, IIB, IIIB, IVA, IVB 及びVB 欄からの元素、好ましくはチタン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、カルシウム及びマグネシウム又はこれらの混合物のオキシド、ヒドロキシド及びヒドロキシカルボネート、又はこれらの組合せから選ぶ。

#### 【0082】

挙げができる可能な組合せは、特にマイカ、シリコーンアルミニート、例えばクレー、例えばカオリンのようなものであり、それらに限定することを何ら意図しない。

#### 【0083】

これらの組合せは、乾燥形態で出発し、これをこれらの組合せを使用する前又は間に再分散させて発明に従う組合せを調製するのに使用することができるに留意すべきである。同様に、通常沈殿プロセスを用いて、該ミネラル粒子を調製するプロセスから直接得られる懸濁液を使用することが可能である。このようにして作業することは、粒子を再分散させる工程によって再分散させることを可能にする。

#### 【0084】

これより、沈殿工程の後に、又はろ過及び再懸濁（機械的又は化学的碎解）の工程の後に、ミクロフィブリルをオキシド、ヒドロキシド及び／又はヒドロキシカルボネート粒子の懸濁液と接触状態に置くことが十分に考えられる。

#### 【0085】

同様に、高温処理（か焼）を受けたオキシド、ヒドロキシド及び／又はヒドロキシカルボネートを使用することが可能である。この場合に、ミクロフィブリル

を、それらの碎解を避けるために、このか焼工程の後に、導入する。

【0086】

第二の変形に従えば、ミネラル粒子を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート及びホスフェート、又はこれらの混合物から選ぶ。アルカリ土類金属、一層特にカルシウム及びマグネシウム化合物を使用するのが好ましい。

【0087】

第三の変形は、セリウム及びランタン化合物から選ぶミネラル粒子からなる。これに関し、特にそれらのスルフィド及びオキシド、又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0088】

第四の変形は、炭化ケイ素粒子からなる。

【0089】

いくつものタイプのミネラル粒子を発明に従う組合せにおいて使用することが、本発明の関係からの逸脱を構成しないことは自明である。

【0090】

最後に、発明の第五の変形は、たとえカーボンブラック粒子を「ミネラル」と分類することが、むしろ述語の濫用を表わすとしても、カーボンブラック粒子をミネラル粒子として使用することに在る。

【0091】

また、カーボンをそれらの分子状態で含み、4つの前述した変形に対応する少なくとも一種の化合物、すなわち元素の周期表の I IA、 I IB、 I I IB、 I VA、 I VB 及び VB 欄からの元素のオキシド、ヒドロキシド又はヒドロキシカーボネート；アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート又はホスフェート；或は炭化ケイ素から選ぶ少なくとも一種の化合物で被覆させてなる粒子を使用することが、発明の関係からの逸脱を構成しないことに留意すべきである。

【0092】

本発明の一つの特定の実施態様に従えば、 BET 比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  より

も大きい、一層特に  $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  であるミネラル粒子を使用する。 BET 比表面積は、 NF T 45007 規格 (1987年11月) に相当する、「The Journal of the American Society」、60巻、309頁、1938年2月に記載される Brunauer-Emmett-Teller 法に従って求めることに留意すべきである。本発明において使用する粒子は、比表面積  $80 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  を有するのが好ましい。一つ特に有利な実施態様は、前に示した範囲の比表面積を有するオキシド、ヒドロキシド及びヒドロキシカルボネートから選ぶミネラル粒子を使用することに在る。発明の一つの更に一層有利な実施態様に従えば、ミネラル粒子は、沈降シリカ、一層特に比表面積  $110 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば  $140 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$  を有する沈降シリカから選ぶ。

#### 【0093】

その上に、全部の又は一部の前の表面処理を受けたミネラル粒子を使用することができる。挙げることができる例は、二酸化チタンに関してシリカ又はシリカアルミネートで実施する表面処理、或は代わりにシリカに関してポリエチレンリコールで実施する処理である。同様に、炭酸カルシウム粒子のカルボン酸による部分表面処理を挙げることができる。

#### 【0094】

組合せ中のミクロフィブリルの量は、ミネラル粒子  $100 \text{ g}$  に対して、  $0.1 \sim 100 \text{ g}$ 、一層特に  $1 \sim 10 \text{ g}$  であるのが有利である。そのような含有量は、ミネラル粒子  $100 \text{ g}$  当たり、  $2 \sim 5 \text{ g}$  であるのが好ましい。

#### 【0095】

ミクロフィブリルが添加剤又は共添加剤を含む時に、上に示した範囲は、相変わらず有効であるが、それは、ミクロフィブリル、添加剤及び共添加剤の全含有量に関係する。

#### 【0096】

発明に従う組成物を調製するプロセスについて今説明することにする。それは、上述したミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、次いでこれを乾燥させることに在る。

## 【0097】

すなわち、第一工程で、ミクロフィブリルを、随意に添加剤又は共添加剤の存在において、及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製する。

## 【0098】

従来、懸濁体を水中で調製する。しかし、水の全部又はいくらかを、ミネラル粒子及びミクロフィブリルに対して不活性でありかつ好ましくはそれらを溶解しない分散剤液に替えることが可能である。加えて、この分散剤は、懸濁体を乾燥させるための条件に適合するように選ぶ。エタノール又はメタノールのようなアルコールを一層特に用いることができる。

## 【0099】

このようにして得られたミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体の固形分含量は、10～40重量%である。

## 【0100】

これは必須ではないが、均質化工程又は例えば湿潤粉碎又は超音波処理のよう、粒子及びミクロフィブリルの碎解を可能にする任意の処理を実施することが好ましいかもしれない。

## 【0101】

加えて、安定剤を懸濁体中に導入するのが有利かもしれない。これに関しては、ヒドロコロイドを挙げることができる。

## 【0102】

一旦懸濁体を得たら、乾燥作業をそれに行う。

## 【0103】

乾燥の間に組合せによって到達される温度が、それを構成する成分を碎解することになるならば、任意の慣用の手段を用いることができる。

## 【0104】

例として、乾燥は、ミクロフィブリル／ミネラル粒子の組合せによって到達される温度が、室温～170℃よりも低い、一層特に150℃よりも低い、好ましくは120℃よりも低い温度になるような条件下で実施する。

## 【0105】

乾燥は、空気下で実施するのが普通であるが、不活性雰囲気（窒素又は希ガス）下で実施することが可能である。

### 【0106】

これより、懸濁体を、コンベヤーベルト上のオーブン、誘導により又はよらずに、放射性又は非放射性、回転オーブン、流動床又は凍結乾燥機のような任意の知られているタイプの機械で乾燥させることができる。

### 【0107】

発明の一つの特定の実施態様に従えば、乾燥は、アトマイゼイションによって、すなわち懸濁体を高温雰囲気でスプレー（スプレーー乾燥）することによって、実施する。アトマイゼイションは、それ自体知られている任意のスプレー装置を使用して、例えば液体圧力ノズル、等を使用して実施することができる。また、いわゆるターピンアトマイザーを使用することも可能である。本プロセスにおいて使用することができる種々のスプレーイング技術については、特にMASTERS著「SPRAY-DRYING」なる表題の参考テキスト（第2版、1976、George Godwin-ロンドン発行）を参照することができる。



### 【0108】

乾燥作業は、また、「フラッシュ」反応装置、例えば特にフランス国特許出願第2 257 326号、同第2 419 754号及び同第2 431 231号に記載されているタイプの「フラッシュ」反応装置を使用してアトマイゼイションによって実施することができることを注記する。この場合、処理用ガス（高温ガス）を渦ウエル中で螺旋移動及び流れで駆動させる。乾燥させるべき混合物を、該ガスの螺旋軌道の対称軸と合体された軌道に沿って注入し、それにより処理すべき混合物へのガスの移動の量を完全に移すことを可能にする。こうして、ガスは、2つの目的を果たす：第一に、スプレーイング、すなわち初めの混合物を微細な粒子に転化する、及び第二に、得られた粒子を乾燥する。その上に、反応装置内の粒子の極めて短い滞留時間（通常およそ0.1秒よりも短い）は、取り分け、高温ガスとのあまりに長い接触の後に過熱することの危険を制限することの利点を有する。上述したフラッシュ反応装置に関しては、特にフランス国特許出願第2 431 321号の図1を参照するのがよい。

## 【0109】

この工程の終わりに、乾燥（固体）形態の、発明に従う組合せが得られる。その組合せは、残留含有量の水又は分散剤液を有することができることに留意すべきである。この残留含有量は、組合せ中の個別化された粒子の外観が保存されるようにする。それは、よって、組合せの構成成分元素の各々の性質に大きく依存する。例として、この残留含有量は、20%以下であるのが普通であり、10%以下であるのが好ましい。

## 【0110】

この段階で、乾燥によって得られた組合せは、実質的に球形のビーズの形態にすることができる。この変形は、ミネラル粒子をオキシドから選ぶ時に、特に有利である。特許出願EP 520 862、EP 670 813及びEP 670 814に記載された条件を参照するのがよい。

## 【0111】

生成した生成物は、必要ならばかつ粉化現象を制限するように、鉛油及び随意にポリマーを含む混合物と接触状態に置くのがよい。鉛油は、例えばナフテン系油にすることができる。ポリマーは、エチレン、プロピレン及び随意にジエン（ヘキサジエン又はエチリデンノルボルネンのような）のポリマー又はコポリマーであって、エチレン含有量が60～90重量%であり、プロピレン含有量が10～35重量%でありかつ存在するとすれば、ジエン含有量が2～10重量%であるものが好ましい。特に、国際特許出願PCT/GB96/03222を参照するのがよい。

## 【0112】

乾燥された生成物に、必要ならば粉碎又は碎解の工程を施すことができる。

## 【0113】

所望するならば、乾燥された生成物を一層使用に実用的にするために、乾燥された生成物を造形する工程を実施することが可能である。すなわち、取り分け、造粒、圧縮又は押出を実施することが可能である。

## 【0114】

これらの作業は、当業者にとり全く慣用のものである。それらは、造粒又は押

出の場合に、組成物であって、組合せを次に使用するものと適合し得る化合物から選ぶバインダーを必要量加え、混合物を慣用の機械で造粒し又は押し出し、次いで必要ならば、生成した生成物を乾燥させるに在るのが普通である。

#### 【0115】

圧縮に関しては、圧縮は、組合せを、随意にこの組合せの次の使用に応じて適したバインダーの存在において、高い圧力に暴露することによって実施するのが普通である。

#### 【0116】

特に挙げができるバインダーは、ポリエチレングリコール及びステアリン酸である。

#### 【0117】

発明に従う組合せは、随意に配合した後に、構成する粒子のサイズが0.5μm～5mm、一層特に5μm～5mmである乾燥形態であるのが普通である。

#### 【0118】

発明に従う組合せは、多くの分野で使用することができる。

#### 【0119】

発明に従う組合せは、ポリマー又はコポリマーをベースにした組成物において、特に補強充填剤として用いるのが有利である。本明細書以降において、簡単にするために、単にポリマーだけに言及することにするが、この用語は、ポリマー及びコポリマーの両方、それらのアロイ又はそれらのブレンドに及ぶことを心に留めるべきである。

#### 【0120】

挙げができる適したポリマーに、ガラス転移温度が-150°～+20°Cのエラストマー、ポリマー又はコポリマーがある。

#### 【0121】

挙げができる適した化合物は、下記であるが、それらに限定することを何ら意図しない：合成エラストマー又は（コ）ポリマー又は天然生成物。例えば、下記を挙げができる：天然ゴム、少なくとも1つの不飽和を含む脂肪族又は芳香族モノマー、例えば、特にエチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブ

レン又はステレンのようなものから誘導されるポリマー又はコポリマー；ポリブチルアクリレート、又はこれらの組合せ。シリコーンエラストマーも同様に本発明を実施するために適し得、PVCを含むハロゲン化ポリマー及びハロゲン化エラストマーも適し得る。

#### 【0122】

本発明に従えば、ミクロフィブリル及びミネラル粒子の組合せ、ポリマー及び適する場合に、用途に適した添加剤を含む混合物を配合する。これより、ポリマー組成物は、エラストマーの特定の場合に、加硫成分、カップリング剤、可塑剤、安定剤、潤滑剤、顔料、等を含むことができる。

#### 【0123】

ポリマー組成物中の発明に従う組合せが占める容積による割合は、広い範囲内で変えることができ、又は所定の用途では、ポリマーに比べて多い量に相当することさえできる。しかし、一層特に、発明に従う組合せの容積は、隨意に上述した添加剤を含む、ポリマーの容積に対して0.1～50%に相当する。この容積は、隨意に上述した添加剤を含む、ポリマーの容積の0.1～25%に相当するのが好ましい。

#### 【0124】

発明に従う組合せは、バルクポリマー、ポリマーマトリックス又はポリマー溶液を用いて変わりなく実施することができることに留意すべきであり、かつこれは本発明の更なる利点を構成する。「ラテックス」なる用語は、ポリマーの水中又は任意のその他の適した分散剤液中の懸濁体を意味することを指摘する。

#### 【0125】

この理由は、発明に従う組合せは、ファイバー又はミクロフィブリルをベースにした既知の剤と異なり、組成物の形態に関係なく、ポリマー組成物に完全に適しかつその中に十分に分散するためである。

#### 【0126】

発明に従う組合せを含むポリマーの使用及び配合は、その分野で慣用的なものである。それらは、何ら特定の装置又は手順を要しない。

#### 【0127】

すなわち、エラストマーがラテックス形態でない時に、発明に従う組合せ、エラストマー及び添加剤の均質なブレンドを、取り分け、任意の知られているタイプのブレンダーにより当業者に良く知られている実施手順に従って調製する。

#### 【0128】

該ブレンドは、特に成形又は押出によって配合し、かつ必要ならば、熱処理を、発明に従う組合せの分解温度よりも低い温度で実施する。これは、一層特に、エラストマーの加硫について当てはまる。作業温度は、170℃よりも低いのが普通である。

#### 【0129】

ポリマーがラテックス又は溶液の形態である時に、ラテックス又は溶液と発明に従う組合せとのブレンディングを実施した後に、液相の慣用の除去を実施する。生成した生成物を、次いで慣用の方法で配合することができる。

#### 【0130】

ポリマーが熱可塑性ポリマーである時に、組合せ、ポリマー及び添加剤の均質なブレンドは、ミネラル充填剤を熱可塑性ポリマー中に組み込むことを可能にする当業者に知られている任意の手順によって、特に二軸スクリュー押出装置によって得ることができる。

#### 【0131】

該ブレンドを、次いで、特にカレンダリング又は注入によって配合する。

#### 【0132】

このようにして得た、発明に従う組合せを含むポリマーベースの物品は、自動車分野のように変化に富む用途において、テクニカルプラスチックス又はテクニカルエラストマーとして使用することができる。

#### 【0133】

すなわち、それらは、床材、エンジン支持体、車両カタピラトラック部材、靴底、ケーブルカーローラー、家庭電化製品用シール、外装、ケーブル及び伝動ベルトとして使用することができる。

#### 【0134】

これより、本発明は、ポリマーがエラストマー又はエラストマーのアロイ又は

ブレンドであり、好ましくは加硫される、タイヤの任意の部品において使用することができる物品を得ることを可能にする。

【0135】

この特定の場合に、発明に従う組合せの含有量を、当該タイヤの部品におけるミクロフィブリルの含有量がエラストマー、ポリマー又はコポリマー100g当たり0.1~10gになるようにすることに留意すべきである。

【0136】

最後に、発明に従う物品は、電池隔壁板としての用途を見出すことができる。

【0137】

発明の具体的であるが、何ら限定しない例を、今挙げることにする。

【0138】

例1

本例は、沈降シリカ及びセルロースミクロフィブリルを含む、発明に従う組合せの調製を例示する。

【0139】

ヨーロッパ特許出願EP 520 862の例12を、沈降シリカパルプが得られるまで実施し、フィルタープレスを使用してろ過及び洗浄し、それで強熱減量が79%（シリカの含有量21%）であるシリカケーキを回収するようする。

【0140】

このケーキを、次いで、Al/SiO<sub>2</sub>重量比3000 ppmに相当する量のナトリウムアルミネートを加えることによって機械的及び化学的作用によって流動させる。このようにして得られた懸濁体は、これより、pH 6.3を有し、沈降シリカ含有量が質量により21%に近い。

【0141】

水2419g及びセルロースミクロフィブリルパルプ1300gを、上記の懸濁体2641gに加える。

【0142】

このパルプを特許出願EP 726 356に記載されるプロセスに従い、例

2.0に従って得た後に濃縮するが、懸濁体の固形分含有量は、2.3%である。

#### 【0143】

シリカ及びミクロフィブリルの懸濁体を、沈降シリカ含有量が2.9%の懸濁体を得るために、Raynereiブレンダーを使用して均質化する。ミクロフィブリル/シリカ質量比は、約5.4%である。

#### 【0144】

この懸濁体を、APVターピンアトマイザー上でアトマイズする。

#### 【0145】

得られた生成物は、下記を有する：

BET表面積  $165 \text{ m}^2/\text{g}$

全細孔容積  $3.2 \text{ ml/g}$

平均細孔直径  $24 \text{ nm}$ 。

注記：細孔容積は、水銀ボロシメトリーによって測定し、細孔直径は、接触角  $140^\circ$  及び表面張力  $48.4 \text{ ダイン/cm}$  を用いて Washburn 関係によって計算する。多孔度測定は、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥させた生成物に関して圧力  $1 \text{ Pa}$  下で実施する。細孔容積  $V_p$  は、半径が  $1 \mu\text{m}$  よりも小さい細孔に関し；平均細孔直径は、メソ細孔（直径が  $1 \mu\text{m}$  よりも小さい細孔についての多孔性の過程）に關係する部分についての  $V = f(\log d)$  カーブの導関数の最大に相当する。

#### 【0146】

#### 例2

本例の目的は、沈降シリカ単独の粒子（参考）を得るにある。

#### 【0147】

沈降シリカの含有量 9% を有する懸濁体を形成するために、例1に記載する懸濁体  $4797 \text{ g}$  に、水  $6205 \text{ g}$  を加える。

#### 【0148】

この懸濁体を、APVターピンアトマイザー上で上記の例と同じ条件下でアトマイズする。

#### 【0149】

得られた生成物は、下記を有する：

B E T表面積  $165\text{ m}^2/\text{g}$

全細孔容積  $3.5\text{ ml/g}$

平均細孔直径  $25\text{ nm}$ 。

【0150】

例1及び2の生成物は、同様の組織及び表面を有することが観測される。

【0151】

例3

本例の目的は、例1から得られた生成物を含むエラストマー（組成物A－発明に従う組合せを含む組成物）及び例2から得られた生成物を含むエラストマー（組成物B－沈降シリカ単独をベースにした組成物）の性質を評価するにある。

【0152】

下記の2つのエラストマー組成物を調製する：

【0153】

【表1】

	A	B
SBR(*)	100	100
例2のシリカ	—	58
例1の組合せ	60.9	—
Si69(**)	4.6	4.6
ジフェニルケ'アニジン	1.45	1.45
ステアリ'酸	1.1	1.1
酸化亜鉛	1.82	1.82
酸化防止剤(***)	1.45	1.45
スルファンアミド(****)	1.3	1.3
硫黄	1.1	1.1

量は、エラストマー100部当りの重量によって表わす。

(\*)油27.3%を含有する溶液中で合成されたスチレン-タジ'エンコポリマー(SBR Buna VSL 5525-1/Bayer)。

(\*\*)Si69は、ビ'ス(トリエキシシリルブ'ロビル)テトラスルフイド(Degussa)である。

(\*\*\*)酸化防止剤:N-(1,3-ジメチルブ'チル)-N'-フェニル-p-フェニレンジ'アミン

(\*\*\*\*)スルファンアミド:N-シクロヘキシル-2-ヘンツ'チアゾ'ールスルファンアミド

## 【0154】

各々の組成物は、1リットルインターナルブレンダー中で、2工程で、平均バル速度80r.p.mについて、これらの2つの工程の各々の最後に温度160℃に達するまで熱動力作動した後にエキスターナルミキサーでの仕上げ工程によって調製する。組成物の加硫は、各々のブレンドの加硫速度論に適応させる。

## 【0155】

ブレンドの物理的性質を下記の表に挙げる。

## 【0156】

【表2】

性質	A	B
「粗製の」性質 (加硫する前)	ML1+4(ムニ-「点J」)	64
収縮	20%	27%
加硫ゴムの性質	100%モジュラス(MPa)	4.1
	300%モジュラス(MPa)	13.9
	破断点歪み	420%
	破壊応力(MPa)	20.9
		18.9

## 【0157】

測定は、下記の方法に従って実施する：

ムニ-粘度：N F T 4 3 0 0 5 規格に従う粗製のブレンドに関するML  
1+4

収縮：

装置： M A L A T C 0 1 ロールミキサーを使用する（カレンダーに掛ける際に前ローラー-後ローラー速度は18r.p.mである）

温度：20℃

ガイド間隔：10cm

ローラー間隔：2cm（フランジ約1cm）

手順：ブレンド220gを30秒間スリーブカップルさせたままにする。10回細断して2/3にする（左側で5-右側で5）。2分後に、ローラーを、フラン

ジが完全に見えなくなるまで分離する。ブレンドを幅全体にわたってつなげる（couple）。ゴムストリップをタルクをまいたテーブル上に24時間放置し、ストリップの長さを測定する。

次いで、収縮を  $(D-L)/D \times 100$ （式中、Dはローラーの円周を表わし、Lは24時間放置した後のストリップの長さを表わす）によって与える。

張力：モジュラスを、加硫ゴムに関してNF-T46002規格に従って測定する。ゴムセクターにおける100%モジュラスは、100%引張歪みにおいて測定した応力を言い、300%モジュラスは、300%引張歪みにおいて測定した応力を言うことに留意すべきである。

#### 【0158】

上記の要約した表から、発明に従うシリカとミクロフィブリルとの組合せを含有する組成物は、参考組成物に比べて約100%歪みにおいて著しく高い機械的応力に至ることが理解できる。これは、ミクロフィブリルがエラストマー中に均質に分配されていることを示す。

#### 【0159】

加えて、割線モジュラス（所定の歪みにおける応力対歪みの比と定義する）の変化を歪みの関数として示す図1に例示する通りに、モジュラスは、300%よりも大きな歪みにまで向上される。

#### 【0160】

当事者が、発明に従う組合せを含むエラストマー性組成物のモジュラスの増加を、粗製ブレンドの流動学、或は加硫されたブレンドの破壊強さ又は破断点伸びに否定的に影響を与えないで達成することを見出すことは、注目するに足りかつ完全に予期されない。

#### 【0161】

その上に、このようにして得られたブレンドは、シリカだけを含む対照組成物に比べて一層良好な収縮強さを有し、これは、特に押出又はカレダリングによる配合物に関する利点である。

#### 【0162】

本例の目的は、発明に従う組合せが、粘弾性特性、特に損失角のタンジェント ( $\tan \delta$ ) の変化に、歪み及び温度の関数として与える影響を示すことがある。

#### 【0163】

測定方法:  $E''$  対  $E'$  の比と定義する、実モジュラス ( $E'$ ) 及び虚モジュラス ( $E''$ ) 、かつまた損失角のタンジェント ( $\tan \delta$ ) を、機械的分光測定機 (Met travib RDSからのVA2000 Viscoanalyser) で、異なる歪み度で測定した。

#### 【0164】

テスト条件は、下記の通りである：

テストサンプルは、平行六面形態である（およそ長さ 6 mm、幅 6 mm、厚さ 2.5 mm）。

テストサンプルに、引張テストと同様であり、テストサンプルに増大する段階の力、すなわち歪みを施すことにあるテストを 23°C で行う。各々の段階の間に、周波数 5 Hz 及び振幅 10 ミクロンを有するシヌソイド歪みをテストサンプルに適用し、こうして  $E'$  及び  $E''$  モジュラス並びに  $\tan \delta$  を測定することを可能にする。

#### 【0165】

例 3 に記載する組成物 A 及び B を、こうして加硫した後に上記の手順に従ってテストした。

#### 【0166】

図 2 に示す通りに、発明に従う組合せによってエラストマー中に導入したセルロースミクロフィブリルを含有する組成物 A の最大の  $\tan \delta$  値は、0.30 であり、組成物 B の最大の  $\tan \delta$  値は、0.32 であることが分かる。

#### 【0167】

この結果は、完全に予期されないものである。これの理由は、ラテックス及びミクロフィブリルを含む既知の系では、歪み 1~5% から、剛性の低下が観測されたからである。この現象は、当業者により、パーコレートされたファイバーの網状組織の破断、これより損傷に起因される。この損傷は、普通には、エネルギー

一の散逸、これより  $\tan \delta$  の増大に関連される。

#### 【0168】

また、組成物Bによって得られる値に比べて、非常に小さい歪みにおける組成物Aのエラストマ一性モジュラスE'の一層小さな値及び一層大きい歪みにおけるこの値の増大もまた図3において観測されるはずである。

#### 【0169】

$\tan \delta$  の最大値に関連する更なる有利な現象もまた、機械的ガラス転移温度（又は主の緩和温度 $\alpha$ ）を通過する際に、観測された。この  $\tan \delta$  値は、実モジュラスE'及び虚モジュラスE"の変化を一定の周波数で小さい歪み（0.1%よりも小さい）の範囲で温度の関数として測定するカーブから得られる。

#### 【0170】

機械的ガラス転移温度を通過する際の組成物Aについての  $\tan \delta$  の最大値（10Hz、緩和温度 $\alpha$ における観測）は、0.77であるのに対し、組成物Bの  $\tan \delta$  の最大値は、0.76であることが分かる。

#### 【0171】

当業者ならば、普通には機械的ガラス転移を通過する際の最大タンジェント値の減少を観測することを予想したであろう。しかし、この値は、少なくとも維持され、又は増大さえされたことに留意すべきである。

#### 【0172】

組成物Aでは、機械的ガラス転移を交差するポリマーの割合が、ファイバーを加えるために、組成物Bに比べて小さいので、この結果は驚くべきことである。

#### 【0173】

機械的ガラス転移温度を通過する際の  $\tan \delta$  の最大値の減少を観測が、こうして観測されるはずである。

#### 【0174】

例2及び3における組成物Aの全く特異的な挙動は、補強ミネラル充填剤（例えば、分散性沈降シリカ）及びセルロースミクロフィブリル（例えば、植物品から得られるセルロース柔組織）の発明に従う組合せを、タイヤの事实上すべての部品について性質の折衷を改善するように使用することができることを、当業者

に自明の方法で示す。

【0175】

例5

本例の目的は、例1から得られた生成物を天然ゴム及びポリブタジエンをベースにした処方に含むエラストマー（組成物C）及び例2から得られた生成物を天然ゴム及びポリブタジエンをベースにした処方に含むエラストマー（組成物D）の性質を評価するにある。

【0176】

下記の2つのエラストマー性組成物を調製する：

【0177】

【表3】

	C	D
NR SMR 10 (*)	50	50
BR(**)	50	50
例2のシリカ	-	50
例1の組合せ	52.5	-
Si69(***)	4	4
油(***)	7	7
ステアリン酸	1	1
酸化亜鉛	3	3
スルファンアミド(***)	1	1
硫黄	2	2

量は、エラストマー100部当りの重量によって表わす。

(\*)天然ゴム

(\*\*)ポリブタジエン:Cariflex BR 1220 L (Shell Chimie)

(\*\*\*)Si69 及びスルファンアミド:例3を参照

(\*\*\*)油:ShellからのFerumil油

【0178】

各々の組成物は、1リットルインターナルブレンダー中で、1工程で、平均パドル速度80 r.p.mについて、工程の最後に温度160°Cに達するまで熱動力作動した後にエキスターナルミキサーでの促進及び仕上げの工程によって調製する

。組成物の加硫は、各々のブレンドの加硫速度論に適応させる。

【0179】

ブレンドの物理的性質を下記の表に挙げる。

【0180】

【表4】

性質	C	D
ML1+4(ムーニー「点」) 〔粗製の〕性質 (加硫する前)	76	80
加硫ゴムの性質	10%モジュラス(MPa)	0.46
	100%モジュラス(MPa)	1.6
	300%モジュラス(MPa)	5
	破断点歪み	620%
	破壊応力(MPa)	13.2
	ショア-A 15s	51
	引裂き(kN/m)	34.9
	磨耗(mm <sup>3</sup> )	56
	G' <sub>0</sub> (MPa)	2.2
	Tan δ <sub>max</sub>	0.2

【0181】

測定は、下記の方法に従って実施する：

張力：NF T 46002 規格に従って例3の通りにする

ズボン引裂テスト：NF T 46035 規格に従う

摩耗：NF T 46012 規格に従う

G'<sub>0</sub>：増大する歪み、5Hz及び23℃で実施する単純動的せん断のテストによって測定する実モジュラス。G'<sub>0</sub>は、0.01%の歪みで測定する。

tan δ<sub>max</sub>：増大する歪み、5Hz及び23℃で実施する単純動的せん断のテストによって測定する損失角のタンジェントの最大。最大 tan δ<sub>max</sub>は、歪み走査の間に tan δ<sub>max</sub>が到達する最大値に相当する。

【0182】

上記の要約した表から、発明に従うシリカとミクロフィブリルとの組合せを含

有する組成物（組成物C）は、参考組成物（D）に比べて100、100及び300%歪みにおいて著しく高い機械的応力並びに参考組成物に比べて相当に大きな磨耗強さ及び引裂強さに至ることが見出される。

#### 【0183】

当業者が、発明に従う組合せを含むエラストマー性組成物のモジュラスの増加を、粗製ブレンドの流動学、或は加硫されたブレンドの破壊強さ又は破断点伸びに否定的に影響を与えないで達成することを観測することは、注目するに足りかづ全く予期されない。これに反して、その組合せを含有する組成物は、参考組成物（D）に比べて低い粘度を有することが見出される。

#### 【0184】

その上に、このようにして得られたブレンドは、シリカだけを含む参考組成物と、小さい歪みにおける一層大きな剛性及び一層小さな最大散逸によって区別される動的挙動を示し、これは、タイヤ用途、特にサイドウォール用のタイヤ用途における利点である。

#### 【0185】

#### 例6

本例の目的は、例1から得られた生成物を含むエラストマー（組成物E）及び例2から得られた生成物を含むエラストマー（組成物F）の性質を補強カーボンブラックを含むエラストマー（組成物G）に比べて評価するにある。

#### 【0186】

下記の3つのエラストマー性組成物を調製する：

#### 【0187】

【表5】

	E	F	G
NR SMR 10(“)	100	100	100
例2のシリカ	—	50	—
例1の組合せ	52.5	—	—
N 234(“*)	—	—	50
Si69(“)	5.25	5.25	—
ワックス(***)	1	1	1
ステアリン酸	3.75	3.75	3
酸化亜鉛	4	4	4
酸化防止剤(****)	2	2	2
スルファンアミド(*)	2.37	2.37	1.25
硫黄	1.75	1.75	1.75

量は、エラストマー100部当りの重量によって表わす。

(\*)例5を参照

(\*\*)N 234:カーボンブラック(Cabot)

(\*\*\*)ワックス: Microwax 2000

(\*\*\*\*)酸化防止剤:N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジ'アミン

### 【0188】

各々の組成物は、1リットルインターナルブレンダー中で、1工程で、平均パドル速度80 rpmについて、工程の最後に温度160℃に達するまで熱動力作動した後にエキスターナルミキサーでの促進及び仕上げの工程によって調製する。組成物の加硫は、各々のブレンドの加硫速度論に適応させる。

### 【0189】

ブレンドの物理的性質を下記の表に挙げる。

### 【0190】

【表6】

性質	E	F	G
「粗製の」性質	ML1+4(ムニ-「点」)	48	51
加硫ゴムの性質	10%モジュラス(MPa)	0.77	0.59
	100%モジュラス(MPa)	4.1	3.1
	300%モジュラス(MPa)	15.6	15.5
	破断点歪み	491%	497%
	破壊応力(MPa)	28.7	29.9
	ショア A 15s	66	63
	引裂き(kN/m)	11.6	10
	G <sub>0</sub> (MPa)	3.2	2.8
	Tan δ max	0.1	0.09
			0.22

## 【0191】

測定は、例5と同じ方法に従って実施する：

## 【0192】

上記の要約した表から、発明に従うシリカとミクロフィブリルとの組合せを含有する組成物（組成物E）は、参考組成物（F及びG）に比べて10及び100%歪みにおいて著しく高い硬度及び機械的応力に至り、かつ粗製ブレンドの流動学或は加硫されたブレンドの破壊強さ、破断点伸び又は引裂強さに否定的に影響を与えないでそうなることが観測される。

## 【0193】

その上に、シリカとミクロフィブリルとの組合せを含有するブレンド（E）は、シリカベースの参考組成物（F）と匹敵するが、カーボンブラックをベースにした組成物（G）と、小さい歪みにおける一層大きな剛性及び一層小さな最大散逸によって区別される動的挙動を示し、これは、タイヤ用途、特に重貨物車両用のタイヤ用途における利点である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

発明に従う組合せを含む加硫されたエラストマ一性組成物及びミネラル粒子だけを含む加硫されたエラストマーベースの組成物の割線モジュラスの変化を歪み

の関数として表わす。

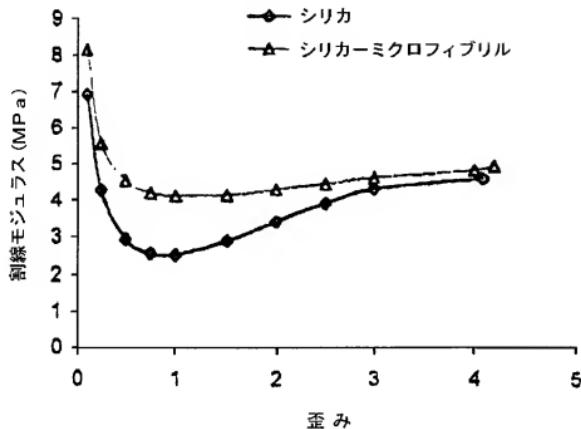
【図2】

$E''/E'$  比の変化を歪みの関数として表わす。

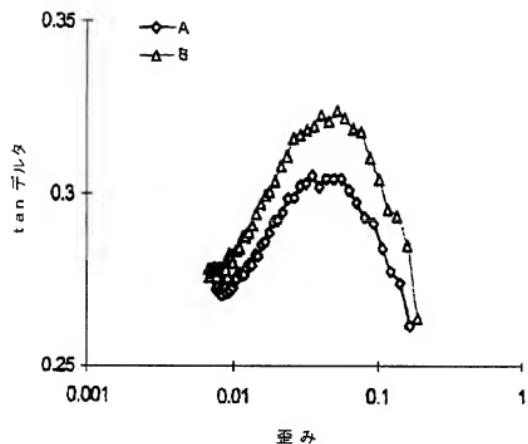
【図3】

実モジュラス  $E'$  の変化を歪みの関数として表わす。

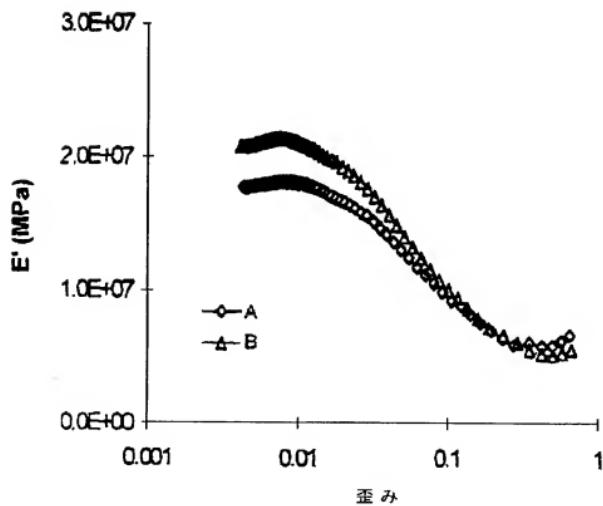
【図1】



[図2]



[図3]



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月21日(2000. 2. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記：

平均直径が0.8μmよりも小さくかつL/D比が15以上のミクロフィブリル、及び

少なくとも一種のミネラル粒子  
を含む乾燥形態の組合せ。

【請求項2】 ミクロフィブリルの平均直径が0.5μmよりも小さいことを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項3】 ミクロフィブリルの平均直径が0.5～10nmであること  
を特徴とする請求項1及び2のいずれかの組合せ。

【請求項4】 L/D比が20以上、好ましくは100以上であることを特徴  
とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項5】 ミクロフィブリルが平均直径及び形態因子を、ミクロフィブリルの平均直さが常に30μmよりも小さいままになるように有することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項6】 ミクロフィブリルがセラミックミクロフィブリルであること  
を特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項7】 ミクロフィブリルがアスペスト、チタネート、アルミナ又は  
アルミニウム及び／又はマグネシウムジヒドロキシカーボネートミクロフィブリル  
であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項8】 ミクロフィブリルが、随意に中空のカーボンミクロフィブリル  
であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項9】 ミクロフィブリルが、有機ミクロフィブリル、例えばポリビニルアルコール、ポリアミド及びセルロースミクロフィブリルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一の組合せ。

【請求項10】 ミクロフィブリルがセルロースミクロフィブリルであることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項11】 セルロースミクロフィブリルが、植物、細菌又は動物起源のものであることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項12】 ミクロフィブリルが、結晶度50%以下を有することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項13】 ミクロフィブリルが、80%の一次膜からなることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項14】 ミクロフィブリルを、カルボン酸及び酸性多糖単独又は混合物として表面荷電することを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項15】 ミクロフィブリルに、カルボキシル化セルロース、天然多糖及びポリオールから選ぶ少なくとも一種の添加剤を組み合わせることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項16】 セルロースミクロフィブリルに、下記：

オシドモノマー又はオリゴマー；

(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>N) COA式 (式中、R<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>は、同じでも又は異なってもよく、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカルを表わし、Aは、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカル又はR' <sup>1</sup>R' <sup>2</sup>N基 (R' <sup>1</sup>及びR' <sup>2</sup>は、同じでも又は異なってもよく、水素又はC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキルラジカルを表わす) を表わす) の化合物；

カチオン性又は両性界面活性剤

から選ぶ少なくとも一種の共添加剤を組み合わせ、これらの共添加剤は、単独又は混合物として使用することが可能であることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項17】 セルロースミクロフィブリルを、それらがポリビロール塗膜を保持するように表面処理することを特徴とする請求項1～16のいずれか一の組合せ。

【請求項18】 ミネラル粒子を、元素の周期表のⅠIA、ⅠIB、ⅠⅢB、ⅣVA、ⅤVB及びVB欄からの元素のオキシド、ヒドロキシド及びヒドロキシカーボネート、又はこれらの組合せから選ぶことを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項19】 ミネラル粒子が、チタン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、カルシウム又はマグネシウムのオキシド、ヒドロキシドもしくはヒドロキシカーボネート、又はこれらの組合せ、又はこれらの混合物であることを特徴とする先の請求項の組合せ。

【請求項20】 ミネラル粒子を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート及びホスフェート、又はこれらの混合物から選ぶことを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項21】 ミネラル粒子を、セリウム及びランタン化合物から選ぶことを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項22】 ミネラル粒子が炭化ケイ素であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項23】 ミネラル粒子がカーボンブラックの粒子であることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項24】 ミネラル粒子がカーボンをそれらの分子で含み、元素の周期表のⅠIA、ⅠIB、ⅠⅢB、ⅣVA、ⅤVB又はVB欄からの元素のオキシド、ヒドロキシド又はヒドロキシカーボネート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のカーボネート、水素カーボネート及びホスフェート、或は代わりに炭化ケイ素から選ぶ少なくとも一種の化合物で被覆されることを特徴とする請求項1～17のいずれか一の組合せ。

【請求項25】 ミネラル粒子の比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい、、好ましくは $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項26】 ミクロフィブリルの量が、ミネラル粒子 $100\text{ g}$ に対して、 $0.1\sim100\text{ g}$ 、一層特に $1\sim10\text{ g}$ であることを特徴とする先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項27】 ミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、これを乾燥させることによって得ることができる、平均直径が0.8μmよりも小さいミクロフィブリル、及び少なくとも一種のミネラル粒子を含む乾燥形態の先の請求項のいずれか一の組合せ。

【請求項28】 ミクロフィブリル及びミネラル粒子を含む懸濁体を調製し、かつ乾燥させることを特徴とする請求項1～26のいずれか一の組合せを調製する方法。

【請求項29】 請求項1～27のいずれか一の組合せのポリマーにおける使用。

【請求項30】 ポリマーを、ガラス転移温度が-150°～+20°Cのエラストマー、ポリマー及びコポリマー、これらのアロイ又はこれらのブレンドから選ぶことを特徴とする先の請求項の組合せの使用。

【請求項31】 請求項1～27のいずれか一の組合せを含むポリマーをベースにした物品。

【請求項32】 ガラス転移温度が-150°～+20°Cのエラストマー、ポリマーもしくはコポリマー、これらのアロイ又はこれらのブレンドから造られることを特徴とする請求項31の物品。

【請求項33】 床材、エンジン支持体、車両カタピラトラック部材、靴底、ケーブルカーローラー、家庭電化製品用シール、外装、ケーブル及び伝動ベルトとして使用ができる請求項31及び32のいずれかのエラストマーから造られる物品。

【請求項34】 部品の少なくとも一つが、請求項1～27のいずれか一の組合せを含むエラストマー、ポリマー又はコポリマーをベースにしたタイヤ。

【請求項35】 組合せの含有量を、当該タイヤの部品中のミクロフィブリルの含有量が、エラストマー、ポリマー又はコポリマー100g当たり0.1～2.0gになるようにすることを特徴とする請求項34のタイヤ。

【請求項36】 請求項1～27のいずれか一の組合せを含むことを特徴とするポリマーベースの電池隔離板。

## 【国际調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Appl. No. PCT/FR 99/00240
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C04B30/02 C08K13/04 C08K7/04 // (C04B30/02.14:02,14:38), (C04B30/02,14:02,18:24), (C08K13/04,3:00,7:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) IPC 6 C04B C08K H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> Category ✓ Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages      Relevant to claim No.		
X	JP 61 007374 A (YOKOHAMA RUBBER) 14 January 1986  see page 2, left-hand column, line 15 - line 19 see page 3, right-hand column, line 3 - line 14; claim 1; figures 2,4  ---	1,2,4,5, 10-13, 18-20, 23,24,35
X	WO 97 15935 A (MITSUBISHI) 1 May 1997  see page 11, line 25 - line 36 see page 12, line 15 - line 24; claims 1-3,5,6  ---	1-5,9, 18,19, 26,29, 31,33  ---
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "U" document which may throw doubt on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another invention or other special reasons (as specified) "D" document claiming an oral invention, use, exhibition or other invention "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 March 1999		30/03/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 8518 Patenttaan 2 NL-2280 RZ, The Hague Tel. (+31-70) 340-0000, Tx. 31 651 890 n. Fax. (+31-70) 340-3016		
Authorized officer  Magrizos, S		

Form PCT/ISA2010 (second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/FR 99/00240
Category		Relevant to claim No.
X	US 4 952 278 A (GREGORY ET AL.) 28 August 1990	1-3, 11-14, 18-20,25
Y	see column 2, line 1 - line 15  see column 9, line 41 - line 52 see column 10, line 5 - line 10	6-8, 15-17, 21,22, 24,27, 28,30, 32,36
X	US 4 107 845 A (LEE ET AL.) 3 August 1994  see column 4, line 44 - line 65 see column 12, line 14 - line 25	1,2,4, 18,19, 29,31
Y	WO 91 05604 A (INDUSTRIAL PROGRESS) 2 May 1991 see page 32, line 10 - page 33, line 3 see page 36, line 3 - line 26 see page 37, line 18 - page 38, line 15 see page 50, line 27 - page 52, line 6 see page 66, line 11 - line 24; claims 1,6,8,10,29	16,17, 30,32
Y	WO 95 23824 A (ELF ATOCHEM) 8 September 1995 see page 7, line 30 - line 36 see page 9, line 3 - line 10; claims 1-8,14,19	27,28, 30,32
Y	US 4 250 064 A (CHANDLER) 10 February 1981 see column 2, line 44 - line 59 see column 3, line 10 - line 19 see column 6, line 55 - column 7, line 9 see column 7, line 54 - line 60 see column 8, line 3 - line 9	10,30,32
Y	US 3 861 963 A (AFRANCE ET AL.) 21 January 1975 see column 3, line 58 - column 4, line 3 see column 6, line 46 - line 56 see column 7, line 47 - line 48 see column 8, line 22 - line 45	21,36
Y	US 4 578 826 A (ADILETTA) 1 April 1986 see column 2, line 37 - line 50; claims 1,3-5,12,13	7,8
Y	EP 0 608 883 A (3M) 3 August 1994 see page 8, line 6 - line 8; claims 1,2,7,8	10,24
	---	-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Int'l Application No. PCT/FR 99/00240
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 739 383 A (RHONE-POULENC) 4 April 1997 see page 2, line 26 - line 28 see page 3, line 34 - line 36 see page 4, line 1 - line 17; claims 1,6,16,17 -----	15
Y	EP 0 783 015 A (ELF ATOCHEM) 9 July 1997 see page 4, line 30 - line 32 see page 5, line 10 - line 13; claims 1,3,5 -----	6
Y	JP 60 171262 A (DAICEL CHEMICAL) 4 September 1985 see page 1, right-hand column, line 11 - line 16 see page 2, right-hand column, line 6 - left-hand column, line 24 see page 2, left-hand column, line 39 - right-hand column, line 23 see claim -----	22

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No
PCT/FR 99/00240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 61007374 A	14-01-1986	NONE		
WO 9715935 A	01-05-1997	JP 9115334 A	02-05-1997	
		AU 7334796 A	15-05-1997	
		EP 0857350 A	12-08-1998	
US 4952278 A	28-08-1990	AT 108842 T	15-08-1994	
		DE 69010786 D	25-08-1994	
		DE 69010786 T	02-03-1995	
		DK 403849 T	24-10-1994	
		EP 0403849 A	27-12-1990	
		JP 3234887 A	18-10-1991	
US 4107845 A	22-08-1978	NONE		
WO 9105604 A	02-05-1991	AU 649221 B	19-05-1994	
		AU 5353290 A	16-05-1991	
		CA 2067141 A	13-04-1991	
		CN 1050888 A	24-04-1991	
		EP 0495777 A	29-07-1992	
		IL 94919 A	15-03-1995	
		IN 172145 A	17-04-1993	
		MX 172937 B	24-01-1994	
		US 5312484 A	17-05-1994	
		US 5279663 A	18-01-1994	
WO 9523824 A	08-09-1995	FR 2716887 A	08-09-1995	
		AT 158602 T	15-10-1997	
		AU 1895695 A	18-09-1995	
		CN 1142238 A	05-02-1997	
		DE 69500771 O	30-10-1997	
		DE 69500771 T	07-05-1998	
		EP 0748348 A	18-12-1996	
		FI 963384 A	30-08-1996	
		JP 9509694 T	30-09-1997	
US 4250064 A	10-02-1981	NONE		
US 3861963 A	21-01-1975	NONE		
US 4578826 A	01-04-1986	GB 2186183 A, B	12-08-1987	
EP 608883 A	03-08-1994	US 5360654 A	01-11-1994	
		CA 2111906 A	29-07-1994	
		DE 69406956 D	08-01-1998	
		DE 69406956 T	09-04-1998	
		ES 2109521 T	16-01-1998	
		JP 6286040 A	11-10-1994	
		MX 9400348 A	31-08-1994	
		US 5468536 A	21-11-1995	
FR 2739383 A	04-04-1997	AU 7135896 A	28-04-1997	
		CA 2238390 A	10-04-1997	
		CN 1200128 A	25-11-1998	
		CZ 9800948 A	15-07-1998	
		EP 0852588 A	15-07-1998	
		WO 9712917 A	10-04-1997	
		PL 328269 A	18-01-1999	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Search Report No.	International Application No.
PCT/FR 99/00240	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family members(s)		Publication date
EP 783015	A	09-07-1997		FR 2743371 A JP 9216952 A		11-07-1997 19-08-1997
JP 60171262	A	04-09-1985		JP 1722840 C JP 4011498 B		24-12-1992 28-02-1992

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークド (参考)
C 0 4 B 14:02		C 0 4 B 14:02	Z
20:00)		20:00)	A
(C 0 8 K 13/04		(C 0 8 K 13/04	
3:00		3:00	
7:00)		7:00)	

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY,  
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
 T, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ  
 , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
 MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, K  
 E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM  
 , AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  
 , AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
 BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D  
 K, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR  
 , HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
 KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, L  
 U, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO  
 , NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
 SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, U  
 G, US, UZ, VN, YU, ZW

(72) 発明者 ローランス ラドゥス

フランス国 エフ75012 パリ、アブニュ  
 ドュ ジェネラル ミシェル ピゾー、

112

F ターム (参考) 4J002 AA001 AB012 AB033 AB053  
 AC011 AC031 AC061 AC121  
 BB041 BB111 BC021 BD001  
 BE022 BE023 BC041 CF103  
 CL002 CM02Y CP031 DA037  
 DA096 DB007 DE077 DE087  
 DE107 DE136 DE137 DE146  
 DE147 DE266 DE267 DE277  
 DE287 DJ007 DJ017 DJ026  
 EN139 ET008 ET018 EU119  
 FA042 FA046 FB043 FD016  
 FD017 FD319 GC00 GL00  
 GM00 GN00 GN01 Q00  
 SH021 BB12 CC01 EE01 EE02 EE05  
 EE07 EE11 EE15 EE21 EE22  
 EE23 EE34 HH01 HH03 HH04  
 HH06